

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-147835

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 07-310536

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1995

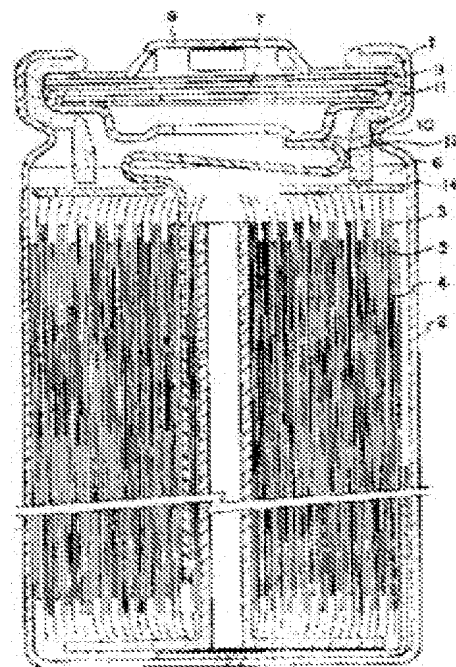
(72)Inventor : INOUE AKIYUKI  
YASUNAMI SHOICHIRO  
ADACHI NOBUYUKI

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous secondary battery which is excellent in productivity and has high capacity and has the long cycle service life by treating a carbon dioxide having the specific concentration with gas having a specific dew point until a negative electrode with which metal mainly composed of lithium is electrically contacted contacts with electrolyte.

**SOLUTION:** In a manufacturing method of a nonaqueous secondary battery, a negative electrode material in a negative electrode is electrically contacted with metal mainly composed of lithium, and a lithium ion is electrochemically inserted into the negative electrode material in a battery. In this case, the nonaqueous secondary battery at least once experiences a gaseous atmosphere falling within a range which the concentration of a carbon dioxide is 15 to 100 volume % and a dew point is  $(- )10$  to  $(- )80^{\circ}\text{C}$  until metal mainly composed of lithium or a negative electrode with which the metal is electrically contacted contacts with electrolyte 6. Therefore, the nonaqueous secondary battery which has high discharge operating voltage and has large discharge capacity and is excellent shelf like in high temperature and is excellent in a high electric current aptitude, can be stably obtained.



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-147835

(43)公開日 平成9年(1997)6月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 C
				D
	4/04		4/04	A
	4/58		4/58	
	10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)				

(21)出願番号 特願平7-310536

(22)出願日 平成7年(1995)11月29日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井上 礼之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 安達 延行

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

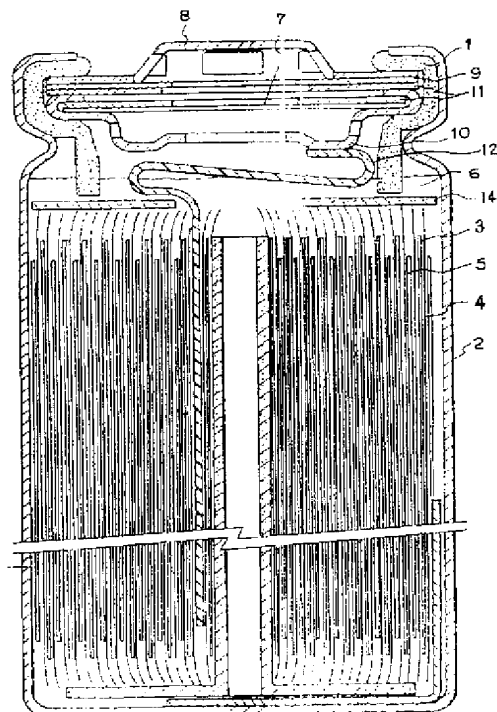
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い放電動作電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性、良好な高電流充放電特性を有する非水二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有遷移金属酸化物である正極活物質と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料とリチウム金属塩を含む非水電界質よりなる非水二次電池に於いて、該負極材料中にあらかじめリチウムを主体とする金属が導入されており、かつ該リチウムを主体とする金属が電解液と接触するまでに、炭酸ガスの濃度が15%以上100容積%以下、露点が一10℃以下一80℃以上の範囲にある気体範囲気下を少なくとも一度履歴していることを特徴とする非水二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成り、該負極中の負極材料がリチウムを主体とする金属と電氣的に接触して電池内で電気化学的にリチウムイオンが負極材料中に挿入される非水二次電池に於いて、該リチウムを主体とした金属あるいは該金属が電氣的に接触された負極が電解液と接触するまでに、炭酸ガスの濃度が15～100容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にある気体雰囲気下を少なくとも一度履歴していることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 気体雰囲気9が炭酸ガス濃度が15～100容積%であり、空気が0～85容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 正極活物質としてリチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする請求項1から2の何れかに記載の非水二次電池。

【請求項4】 負極材料が金属または半金属族酸化物であることを特徴とする請求項1から3の何れかに記載の非水二次電池。

【請求項5】 負極材料の金属または半金属族酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属族元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする請求項1から4の何れかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする請求項1から5の何れかに記載の非水二次電池、



(式中、 $\text{M}^1$  は少なくともAl、B、P、Si、Geの中の2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。)

【請求項7】 錫を含む複合酸化物が次の一般式(2)の複合酸化物であることを特徴とする請求項6に記載の非水二次電池、



(式中 $\text{M}^3$  はAl、B、P、Geの少なくとも2種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c+d < 2$ 、tは1以上6以下の数を示す。)

【請求項8】 リチウムを主体とする金属が電解液と接触した後に1時間以上60日以下で0℃以上80℃以下の温度を履歴させたことを特徴とする請求項1から7の何れかに記載の非水二次電池。

【請求項9】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成り、該負極中の負極材料がリチウムを

主体とする金属と電氣的に接触して電池内で電気化学的にリチウムイオンが負極材料中に挿入される非水二次電池の製造法に於いて、該リチウムを主体とした金属あるいは該金属が電氣的に接触された負極が電解液と接触するまでに、炭酸ガスの濃度が15～100容積%であり露点が-10～-80℃の範囲にある気体を負極1 $\text{m}^2$  あたり1～1000リットル吹き付けることを特徴とする非水二次電池製造方法。

【請求項10】 気体の炭酸ガス濃度が15～100容積%であり、空気が0～85容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にあることを特徴とする請求項9に記載の非水二次電池製造方法。

【請求項11】 正極活物質としてリチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする請求項9又は10に記載の非水二次電池製造方法。

【請求項12】 負極材料が金属または半金属族酸化物であることを特徴とする請求項9から11の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

【請求項13】 負極材料の金属または半金属族酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属族元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする請求項9から12の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

【請求項14】 負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする請求項9から13の何れかに記載の非水二次電池製造方法。



(式中、 $\text{M}^1$  は少なくともAl、B、P、Si、Geの中の2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。)

【請求項15】 錫を含む複合酸化物が次の一般式

(2)の複合酸化物であることを特徴とする請求項14に記載の非水二次電池製造方法。



(式中 $\text{M}^3$  はAl、B、P、Geの少なくとも2種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c+d < 2$ 、tは1以上6以下の数を示す。)

【請求項16】 リチウムを主体とする金属が電解液と接触した後に1時間以上60日以下で0℃以上80℃以下の温度を履歴させたことを特徴とする請求項9から15の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生産性を向上させた、高容量でかつ寿命の改善された非水二次電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水二次電池用負極材料としては、炭素

系材料あるいはV、Si、B、Zr、Sn、等の酸化物及び複合酸化物を用いることが知られている。これらの材料は第一サイクルにおいてLiイオンの吸蔵・放出に不可逆分が存在するため、その不可逆分に相当する分のLiイオンをあらかじめ負極材料中に予備導入することで、高容量化が可能であることが知られている。その手段の一つとして、Liを主体とする金属を負極材料と導通させた状態で電解液と接触させる方法が特開平4-167359号公報に開示されている。具体的には1)リチウムを主体とする金属を、正極シートと対向しない負極シートの最外周部に貼付し、電位差あるいは濃度差を駆動力として負極材料内に拡散させる、2)リチウムを主体とする金属を、集電体シートに塗布した負極材料の上に直接貼付する、といった手法をとることが可能である。これらの手法に於いては、リチウムを主体とする金属を所定の長さで切断する、負極シートへの貼付のためリチウムを主体とする金属をプレスするといった作業が不可欠である。しかしリチウムを主体とする金属の表面は活性であり、切断、プレス等の刺激で新たな面が露出すると、空気中の水分、窒素、酸素等による腐食がその露出面から進行し、リチウムが劣化する。更に、劣化したリチウム(=不安定な表面皮膜)は電解液と不可逆な反応を引き起こすため、安定して高容量を有し、しかもサイクル寿命の長い電池が得られないという問題があった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高容量でしかもサイクル寿命の向上した非水二次電池を安定して提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題はリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成り、該負極中の負極材料がリチウムを主体とする金属と電気的に接触して電池内で電気化学的にリチウムイオンが負極材料中に挿入される非水二次電池の製造方法に於いて、該リチウムを主体とした金属あるいは該金属が電気的に接触された負極が電解液と接触するまでに、炭酸ガスの濃度が15～100容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にある気体雰囲気下を少なくとも一度履歴した非水二次電池において達成された。

【0005】すなわち、本発明は下記(1)～(16)の特徴を有する非水二次電池及びその製造方法である。

(1) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成り、該負極中の負極材料がリチウムを主体とする金属と電気的に接触して電池内で電気化学的にリチウムイオンが負極材料中に挿入される非水二次電池に於いて、該リチウムを主体とした金属あるいは該金属が電気的に接触された負極が電解液と接触するまでに、炭

酸ガスの濃度が15～100容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にある気体雰囲気下を少なくとも一度履歴していることを特徴とする非水二次電池。

(2) 気体雰囲気炭酸ガス濃度が15～100容積%であり、空気が0～85容積%であり、露点が-10～-80℃の範囲にあることを特徴とする(1)記載の非水二次電池。

(3) 正極活物質としてリチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする(1)から(3)の何れかに記載の非水二次電池。

(4) 負極材料が金属または半金属酸化物であることを特徴とする(1)から(3)の何れかに記載の非水二次電池。

(5) 負極材料の金属または半金属酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする(1)から(4)の何れかに記載の非水二次電池。

(6) 負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする(1)から(5)の何れかに記載の非水二次電池、



(式中、M<sup>1</sup>は少なくともAl、B、P、Si、Geの中の2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。)

【0006】(7) 錫を含む複合酸化物が次の一般式

(2)の複合酸化物であることを特徴とする(6)に記載の非水二次電池、



(式中M<sup>3</sup>はAl、B、P、Geの少なくとも2種を、M<sup>4</sup>は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、0.2 < c+d < 2、tは1以上6以下の数を示す。)

(8) リチウムを主体とする金属が電解液と接触した後に1時間以上60日以下で0℃以上80℃以下の温度を履歴させたことを特徴とする(1)から(7)の何れかに記載の非水二次電池。

(9) リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成り、該負極中の負極材料がリチウムを主体とする金属と電気的に接触して電池内で電気化学的にリチウムイオンが負極材料中に挿入される非水二次電池の製造方法に於いて、該リチウムを主体とした金属あるいは該金属が電気的に接触された負極が電解液と接触するまでに、炭酸ガスの濃度が15～100容積%であり露点が-10～-80℃の範囲にある気体を負極1m<sup>2</sup>あたり1～1000リットル吹き付けることを特徴とする非水二次電池製造方法。

(10) 気体の炭酸ガス濃度が15～100容積%であり、空気が0～85容積%であり、露点が-10～-8

0℃の範囲にあることを特徴とする(9)に記載の非水二次電池製造方法。

(11) 正極活物質としてリチウム含有遷移金属複合酸化物を少なくとも1種類含むことを特徴とする(9)又は(10)に記載の非水二次電池製造方法。

(12) 負極材料が金属または半金属酸化物であることを特徴とする(9)から(11)の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

(13) 負極材料の金属または半金属酸化物を主体とした層が、周期律表13から15族の金属、半金属元素の酸化物を少なくとも1種類含む層であることを特徴とする(9)から(12)の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

(14) 負極材料が次の一般式(1)の複合酸化物であることを特徴とする(9)から(13)の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

$\text{Sn M}^1_a \text{O}_t$  一般式(1)

(式中、 $\text{M}^1$  は少なくともAl、B、P、Si、Geの中の2種以上の元素を表し、aは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。)

(15) 錫を含む複合酸化物が次の一般式(2)の複合酸化物であることを特徴とする(14)に記載の非水二次電池製造方法。

$\text{Sn M}^3_c \text{M}^4_d \text{O}_t$  一般式(2)

(式中 $\text{M}^3$  はAl、B、P、Geの少なくとも2種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c+d < 2$ 、tは1以上6以下の数を示す。)

(16) リチウムを主体とする金属が電解液と接触した後に1時間以上60日以下で0℃以上80℃以下の温度を履歴させることを特徴とする(9)から(15)の何れかに記載の非水二次電池製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳述する。リチウムを主体とする金属は、電解液に接触するまでに、炭酸ガス濃度が15%から100%、露点が-10℃以下-80℃以上の気体雰囲気下を少なくとも一度履歴させることが必要で、炭酸ガス濃度が40%から100%、空気が0%から60%、露点が-20℃以下-50℃以上がより好ましい。該気体雰囲気はより好ましくは炭酸ガス濃度が40~100容積%であり、空気が0~60容積%であり、露点が-10℃以下-80℃の範囲である。特に好ましくは炭酸ガス濃度が70~100容積%であり、空気が0~30容積%であり、露点が-30℃以下-80℃の範囲である。吹き付ける気体の量は負極1m<sup>2</sup>あたり10~500リットルがより好ましい。さらに好ましくは30~300リットルである。リチウムを主体とする金属は、電解液と接触するまでに上述の気体雰囲気下に常に保存されていることが好ましいが、少

なくともリチウムを主体とする金属を切断する場合、およびリチウムを主体とする金属に圧力をかけて電極シートに圧着する場合に上記気体雰囲気下にさらされることが好ましい。また上述の炭酸ガスを、リチウムを主体とする金属を切断あるいは圧着する最中に、ノズルなどから吹き付ける様にするのが好ましい。

【0008】負極材料にあらかじめ導入(予備挿入という)されるリチウムを主体とする金属は、リチウム含量が高濃度であることが好ましく、98%以上99.99%以下がより好ましい。99%以上99.998%以下が更に好ましい。リチウム以外の金属はアルミニウムであることが好ましく、そのほかの金属が微量混入していてもよい。

【0009】電池缶内に導入されるリチウムを主体とする金属の量は、負極材料の単位重量(グラム)に対して、0.005g以上0.2g以下が好ましく、より好ましくは0.01g以上0.18g以下、特に好ましいのは、0.04g以上0.15g以下である。電池缶内に導入されたリチウムは、負極材料中に入ることで効果が発現する。この場合リチウムは電気化学的に負極材料内に挿入される。従ってリチウムを主体とする金属は負極シートと電気的に導通がとれている場所ならば電池缶内のどこでも良いが、好ましくは負極シート上で、1)負極シートで負極材料の塗布されていない集電体部分、あるいは2)負極材料の塗布されている部分である。

1)および2)それぞれの場合について説明する。

【0010】1)の場合において、リチウムの負極材料への挿入反応は穏やかに進行する。この場合のリチウムを主体とする金属の貼付位置は、巻回群の最も外側に位置する負極シート上で、缶の内壁を向いている集電体金属シート上が好ましい。リチウムの溶解挿入反応は、リチウムイオンの電解液中での拡散が律速となるため、負極材料と接近した位置にリチウムを主体とした金属が貼付されることが好ましい。すなわち、巻回群の最も外側に位置する負極シート上で、缶の内壁を向いている集電体金属シート上で、その幅方向の両端に二枚、負極の長手方向の端面に沿うように貼付することが好ましい(図1)。

【0011】2)の場合は厚さ一定の金属箔を負極シート全面に重ね合わせることが好ましい。一方負極材料に予備挿入されたリチウムはエージングによって徐々に負極材料中を拡散する為、原理的には負極シート全面ではなく、ストライプ(縦・横)、棒状など部分的に重ね合わされているものでもよい。この場合は、単位面積あたりのリチウム挿入量が所定量になるよう貼付リチウム総量を制御すれば、リチウム箔の小片を負極シート全体に分散し貼付しても良い。リチウム箔は負極シートの両面に貼付する事が好ましい。図2に負極シート上へのリチウム箔下の貼付例を示す。貼付するリチウム箔小片下は、貼り方のパターンに応じて任意の形状および面積の

箔を選択することが可能である。例えば負極シート上に棒状のリチウム小片を貼付する場合(図2a)、任意の辺長を有する箔を使用することが可能であるが、一辺の長さが0.5mmから100mmの小片が好ましく、より好ましくは3mmから50mmである。また形状あるいは大きさの異なるリチウム箔小片を混合して貼付しても良い。また貼付するリチウム箔小片の形状に特にこだわる必要はなく、貼付工程に合致した任意の形状のものを選択することができる。リチウム箔小片は、負極シート上に無秩序に貼付してもかまわないが、リチウム箔小片の間隔が一定になるように均一に貼付されることが好ましい。縦のストライプ状(図2b)に貼付する場合、負極シートの幅方向よりはみ出さなければ任意の長さのリチウム箔片を使用することが可能であるが、(シートの幅方向の長さ) - 1.5mm以上のリチウム箔片を使用することが好ましい。該リチウム箔片の幅は、0.5mm以上ならば任意で良いが、好ましくは1mm以上30mm以下、より好ましくは1.5mm以上15mm以下である。該リチウム箔片は、負極シートの幅方向に対して平行に貼付しても、斜めに貼付しても良い。貼付された各リチウム箔片の間隔は任意でよいが、等間隔に貼付されていることが好ましい。リチウム箔貼付による負極膜厚増加を抑制するという観点から、リチウム箔が負極シートの裏表で(図2c)に示すように交互になるように貼付されることが好ましい。横方向のストライプ状(図2d)に貼付する場合、リチウム箔片は負極シートの長手方向からはみ出さなければ任意の長さの箔を使用することができる。また負極シートの端から端まで一本のリチウム箔片でも、数本をつなぎ合わせた形状で貼付してもよい。リチウム箔の幅は、0.5mm以上ならば任意でよいが、好ましくは1mm以上30mm以下、より好ましくは1.5mm以上15mm以下である。この系でも、リチウム箔貼付による負極膜厚増加を抑制するという観点から、負極シートの裏表でリチウム箔が交互になるように貼付されることが好ましい。均一性の観点からは、Li箔の厚さは、1~200 $\mu$ mであることが好ましく、5~100 $\mu$ mであれば更に好ましく、30~100 $\mu$ m程度が最も好ましい。更に密着性向上や金属箔の薄膜化を図るために、リチウムを主体とした金属箔を重ね合わせた負極シートをカレンダープレス機を用いて圧縮加工してもよい。リチウムを主体とする金属箔の小片を貼付する際、あらかじめ裁断したリチウム箔片を負極シート上にローラー等で圧着する事ができる。また、負極シート上に任意のローラーで強くプレスする事で負極シート上に任意の形状のリチウム箔を転写しても良い。なお、ここに挙げた例はリチウムを貼付する手法の一例に過ぎず、これらにとらわれるものではない。

【0012】リチウムの負極材料への予備挿入には、リチウムを主体とした金属箔のほかエキスパンドメタルのような開口部を有する金属シートや100 $\mu$ m以下の粒

径をもつ金属粒子を負極シートに重ね合わせ、必要に応じてカレンダープレス機を用いて圧縮加工した後、セパレーターおよび正極シートと共に非水二次電池を組立て、電解液を注液して一定期間エージングする方法を用いることができる。更に、ブチルリチウムを用いてリチウムを負極材料に挿入することもできる。

【0013】本発明の電池は電解液を注液して組立てた後、リチウムが負極材料中により均一に拡散する様、充電前にエージングを施した方が好ましい。エージングは0~80℃で1時間以上60日以内が好ましいが、30~60℃で5時間~20日、30~50℃で10時間~20日間が最も好ましい。また上述のエージングの前に、开路電圧が2.1V以上3.7V以下まであらかじめ充電されていることが好ましい。充電は一度に行っても、数回に分けて行っても良いが、3回以内に分けて行うことが好ましい。負極材料中に挿入されたリチウムをシート内に均一に分散させる目的から、2.1Vと3.7Vの間で充放電を10回以上行うことが好ましく、更に好ましくは2.5Vと3.3V、もっとも好ましくは2.8Vと3.2Vの間である。該充放電は、リチウムを主体とする金属を負極材料が塗布された部分に貼付した場合に最も有効である。上記充電は、電解液を注液して組み立てた後、3時間以上14日以内に行うことが好ましく、より好ましくは3時間以上10日以内である。エージングの最中は、リチウムの負極材料中への挿入が均一に行われるよう、電池を横に置き、ゆっくりと回転させることが好ましい。

【0014】本発明における正極シートおよび/または負極シート上には、電極表面を保護するための層を設けることが有効である。本発明において、負極シートに設けられる保護層は、少なくとも一層からなり、同種または異種の複数層により構成されていても良い。該保護層は、水不溶性の粒子と結着剤よりなる。水不溶性の粒子としては、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低くければ、1)実質的に電子伝導性を持たない粒子、2)電子伝導性を有する粒子、いずれでもよく、それぞれ単独で構成されていても、両者の混合層でも良い。1)としてはテフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、二酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォスファイト、ステアタイト、アルカリ金属のフッ化物あるいは後に述べる結着剤のうち、実質的に水不溶性の結着剤を挙げることができる。水への溶解度は100ppm以下、好ましくは水不溶のものである。2)の電子伝導性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。保護層に含まれる水不溶性粒子の割合は、80%以上99%以下が好ましく、85%以上98%以下がより好ましい。本発明における保護層は、上述のように水不溶性の粒子と結着剤から構成される。ここにおける結着剤は水不溶性でも水溶性で

あっても良いが水溶性の方がより好ましい。負極シートに設けられる補助層の厚みは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0015】正極シートに設置される保護層は少なくとも1層からなり、同種または異種の複数層により構成されていても良い。これらの保護層は実質的に電子伝導性を持たない、すなわち絶縁性の層であっても良いし、導電性の層であっても良い。更に、絶縁性の層と導電性の層とが積層した形態であっても良い。保護層の厚みは $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0016】本発明で用いられる負極材料としては、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。特に、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物が好ましい。これらは単独でも、組み合わせで用いてもよい。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属と炭素質化合物と無機酸化物の組み合わせなどが挙げられる。これらの負極材料は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。軽金属イオンとしては、リチウムが好ましい。

【0017】軽金属としてはリチウムが好ましい。軽金属合金としては、リチウムと合金を作る金属あるいはリチウムを含む合金が挙げられる。 $\text{Al}$ 、 $\text{Al-Mn}$ 、 $\text{Al-Mg}$ 、 $\text{Al-Sn}$ 、 $\text{Al-In}$ 、 $\text{Al-Cd}$ が特に好ましい。炭素質化合物としては、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれ、黒鉛構造を含んでいるものが好ましい。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物、例えば $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ を $0\sim 10$ 重量%含んでもよい。

【0018】酸化物又はカルコゲナイドを形成する元素としては、遷移金属又は周期律表13から15族の金属、半金属元素が好ましい。遷移金属化合物としては、特に $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ の単独あるいは複合酸化物、又はカルコゲナイドが好ましい。更に好ましい化合物として、特開平6-44,972号公報記載の $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_z$ （ここで $p=0.1\sim 2.5$ 、 $q=0\sim 1$ 、 $z=1.3\sim 4.5$ ）を挙げる事が出来る。

【0019】遷移金属以外の金属、半金属の化合物としては、周期律表第13族～15族の元素、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ の単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。例えば、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnSiS}_3$ などが好ましい。又これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_2$ であってもよい。

【0020】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法で $2\theta$ 値で $20^\circ$ から $40^\circ$ に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは $2\theta$ 値で $40^\circ$ 以上 $70^\circ$ 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 $2\theta$ 値で $20^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0021】上記の複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、遷移金属、周期律表13から15族元素からなる複合化合物であり、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ の中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。更に好ましくは複合酸化物である。特に好ましいのは、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ の中の2種以上の元素を主体とする複合酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表11族から3族の元素またはハロゲン元素を含んでもよい。また遷移金属を含んでもよい。

【0022】上記の負極材料の中で、錫を主体とする非晶質の複合酸化物が好ましく、次の一般式(1)または(2)で表される。



(式中、 $\text{M}^1$ は $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、 $a$ は $0.2$ 以上、 $2$ 以下の数、 $t$ は $1$ 以上、 $6$ 以下の数を表す。)



(式中、 $\text{T}$ は遷移金属を表し、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ を表す。 $x$ は $0.1$ 以上、 $0.9$ 以下の数を表す。 $\text{M}^1$ 、 $a$ 、 $t$ は一般式(1)と同じである。)

【0023】一般式(1)の化合物の中で、次の一般式(3)の化合物がより好ましい。



(式中、 $\text{M}^2$ は $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ge}$ 、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、 $b$ は $0.2$ 以上、 $2$ 以下の数、 $t$ は $1$ 以上、 $6$ 以下の数を表す。)

一般式(3)の化合物の中で、次の一般式(4)の化合物が更に好ましい。



(式中、 $\text{M}^3$  はAl, B, P, Geの少なくとも1種を、 $\text{M}^4$  は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、 $c$ は0.2以上、2以下の数、 $d$ は0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、 $t$ は1以上6以下の数を表す。)

【0024】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分 $5^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては $50^\circ\text{C}$ 以上 $1500^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分 $2^\circ\text{C}$ 以上 $10^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度( $^\circ\text{C}$ 表示)の50%」から「焼成温度( $^\circ\text{C}$ 表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度( $^\circ\text{C}$ 表示)の80%」から「焼成温度( $^\circ\text{C}$ 表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0025】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0026】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは $0.1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定

はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0027】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.83}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$

【0028】 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、

【0029】 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.64}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.45}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.63}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}$



4.63

【0030】 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$

【0031】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 。

【0032】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0033】本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属（Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg）や、電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。本発明で用いられる正極活物質は、軽金属イオンを吸蔵・放出できる化合物であればよいが、特に、遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲナイドから選ばれる。特に遷移金属酸化物が好ま

しく、更にリチウムを含む遷移金属酸化物が特に好ましい。

【0034】本発明で用いられる好ましい遷移金属としてはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Wを挙げることができ、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化鉄、酸化モリブデン、硫化モリブデン、酸化コバルト、硫化鉄、硫化チタンなどを単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

又、以下に述べるリチウムを含む遷移金属酸化物と併用して用いることもできる。リチウムを含む遷移金属酸化物は、例えば、リチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することができる。リチウム化合物は、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化物であり、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、燐酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蓚酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化燐酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムなどが好ましい。

【0035】遷移金属化合物は、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩であり、遷移金属化合物としては、特開平6-243897号公報の段落8、段落9に記載の化合物、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蓚酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド燐酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト燐酸アンモニウム、 $\text{VO}_d$ （ $d=2\sim 2.5$ ）、 $\text{VO}_d$ のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄（2、3価）、四三酸化鉄、水酸化鉄（2、3価）酢酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄（2、3価）、クエン酸鉄アンモニウム（2、3価）、蓚酸鉄（2、3価）、蓚酸鉄アンモニウム（2、3価）、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を単独又は2種以上を併用することができる。

【0036】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 $\text{Ca}^{2+}$ のようにイオン伝導性を高める化合物、（例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カル

シウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、クエン酸カルシウム、燐酸カルシウム)あるいは、P、B、Siを含むような非晶質網目形成剤(例えば、 $P_2O_5$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ など)と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSi、Sn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物(例えば、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など)と混合して焼成しても良い。なかでも、炭酸カルシウムあるいは $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ と混合して焼成することが好ましい。添加量は特に限定されないが、0~20モル%が好ましい。

【0037】本発明で用いられる好ましい正極活物質は、 $Li_x M_y O_z$  (ここで $M=V, Mn, Fe, Co, Ni$ から選ばれる少なくとも1種を主体、 $x=0.05\sim 1.2$ 、 $y=1$ あるいは2、 $z=1.5\sim 5$ )で表されるリチウムを含有する遷移金属酸化物である。またこれらに、リチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、上記M以外の遷移金属、あるいは、周期律表13~15族元素(Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、P、B)などを含んでもよい。

【0038】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $Li_x Co O_2$ 、 $Li_x Ni O_2$ 、 $Li_x Co_a Ni_{1-a} O_z$ 、 $Li_x Co_b V_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Co_b Fe_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$ 、 $Li_x Mn O_2$ 、 $Li_x Mn_2 O_3$ 、 $Li_x Mn_b Co_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b Ni_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b V_{2-b} O_z$ 、 $Li_x Mn_b Fe_{1-b} O_z$ 、 $Li_x Co_c B_{1-d} O_z$  (ここで $x=0.02\sim 2.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=0.85\sim 0.99$ 、 $d=0.01\sim 0.15$ 、 $z=1.5\sim 5$ )があげられる。

【0039】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250~2000℃が好ましく、特に350~1500℃が好ましい。焼成に際しては250~900℃で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1~72時間が好ましく、更に好ましくは2~20時間である。また、原料の混合方法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃~900℃でアニールしてもよい。焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0040】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法とし

ては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50μmが好ましい。0.5~30μmの粒子の体積が95%以上であることが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50m<sup>2</sup>/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0041】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに、電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 $PbO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ などやまたはこれらの酸化物にドーパント(例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など)を含ませることが好ましく、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $PbO_2$ などが特に好ましい。表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、0.1~10重量%が好ましい。また、0.2~5重量%が特に好ましく、0.3~3重量%が最も好ましい。

【0042】更に、正極活物質や負極材料の表面を改質する方法としては、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサライドなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料を精製するために水洗してもよい。

【0043】電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤、界面活性剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、

アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。添加量は1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では1～15重量%が特に好ましい。更に、1以上5未満重量%が好ましい。黒鉛とカーボンブラックの重量比率は、黒鉛単独、10/1～1/1が好ましく、5/1～2/1が特に好ましい。

【0044】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0045】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。界面活性剤としては、界面活性剤ハンドブック(工学図書出版昭和62年版)の乳化、湿潤の項に記載されているものなどが用いられる。界面活性を示すものであればアニオン性、ノニオン性、両性、カチオン性界面活性剤以外の水溶性ポリマーなども用いられる。これらの代表的なものを例示すると、たとえば、ラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ラウリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチレンアンモニウムクロライド、N-2-エチルヘキシルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリビニルアルコールなどがある。

【0046】電解質は溶媒とリチウム塩(アニオンとリ

チウムカチオン)とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{12}^{2-}$ 、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  および/あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。これらの中で、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを混合した電解液に $\text{LiPF}_6$  および/あるいは $\text{LiBF}_4$ を含ませた電解液が特に好ましい。

【0047】これら電解質は、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。また、電解液の他に固体電解質も併用することができる。無機固体電解質としては $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩があり、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマ

一、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。更に、無機と有機固体電解質を併用して用いてもよい。

【0048】更に、放電や充放電特性などの改良のために、例えば、ビリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ ,  $N'$ -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを電解質に添加することができる。また、電解液を不燃性にするために四塩化炭素、三弗化塩化エチレン、高温保存に適性をもたせるために炭酸ガスを電解液に含ませることができる。

【0049】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプレピレンおよび/またはポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用セパレーターとして用いられる範囲が用いられ、例えば、0.01~10 $\mu$ mが用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用セパレーターの範囲で用いられる。例えば、5~300 $\mu$ mが用いられる。セパレーターは、乾式、延伸法でも溶液、溶媒除去法あるいはそれらの組み合わせで製造される。

【0050】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられるが、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が特に好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられるが、銅あるいは銅合金が特に好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理

により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは1~500 $\mu$ mのものが用いられるが、好ましくは5~40 $\mu$ mでより好ましくは8~30 $\mu$ mである。

【0051】本発明において正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、圧縮されて用いられる。塗布方法としてリバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができるが、ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が特に好ましい。塗布は速度、0.1~100m/分が好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は片面ずつ逐時でも両面同時でもよく、連続でも間欠でもストライプでもよい。塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みはドライ後の圧縮された状態で10~500 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは50~300 $\mu$ mである。

【0052】シートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法としては、金型プレス法やカレンダープレス法が特に好ましい。プレス圧は0.2~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。正極シートに対する負極シートの幅の比率は、0.9~1.1が好ましく、1.0~1.05が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0053】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することがで

きる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができ、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの炭酸塩等があげられる。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0054】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0055】本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましい。リチウム金属箔によってリチウムが予備挿入された負極材料として、酸化物（ $\text{LiCoVO}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.2}$ ）、硫化物（ $\text{TiS}_2$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{GeS}$ ）等を含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られてい

る、ネット、シート、箔、ラス等の形状をしている。正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $x=0.05\sim1.2$ ）から選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。

【0056】正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 $\text{LiPF}_6$ を含み、さらに、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池形態はシリンダー、扁平、角型のいづれでもよいし、コイン、ボタン電池でもよい。電池には誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

#### 【0057】

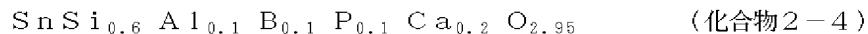
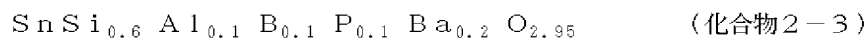
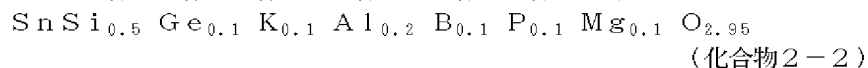
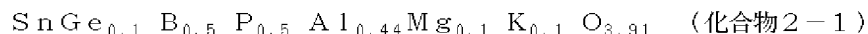
【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0058】合成例-1

一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製のつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1200℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出して、 $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Al}_{0.44}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.86}$ を得た。これをジェットミルで粉碎し、平均粒径4.5μmの粉末を得た（化合物1-1）。

#### 【0059】合成例-2

同様にそれぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し、下記の化合物を得た。

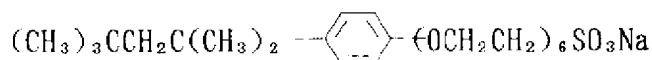


化合物1-1, 2-1~2-4はCuK $\alpha$ 線を用いたX線回析法において2 $\theta$ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下には結晶性の回析線は見られなかった。

#### 【0060】実施例-1

##### サンプル-1の作製

負極材料として、化合物1-1を用いて、それを86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量



【0062】また、鱗片状黒鉛10重量%、アセチレンブラック3重量%、ポリフッ化ビニリデン4重量%、カルボキシメチルセルロース0.68重量%、粒径2 $\mu\text{m}$ の $\alpha$ -アルミナ50重量%、粒径3 $\mu\text{m}$ のジルコニア32重量%、界面活性剤として大日本インキ製 Megafac F-120 (商品名) 0.02重量%および界面活性剤A0.3重量%を加え、水を媒体として混練し保護層スラリー-1を作製した。18 $\mu\text{m}$ 厚の銅箔上に負極スラリー-1を銅箔側とし、負極活物質層上に保護層スラリー-1を重ねエクストルージョン法により同時に塗布した。片面あたりの塗布量は合剤固形分でそれぞれ78g/m<sup>2</sup>、15g/m<sup>2</sup>であった。同様に銅箔の反対側にも同時塗布をした。約50℃で乾燥した。塗布負極をカレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さ切断して帯状の負極シート-1を作製した。負極シート-1の厚みは98 $\mu\text{m}$ であった。正極材料として、LiCoO<sub>2</sub>を93重量%、鱗片状黒鉛1重量%、アセチレンブラック4重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物1重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練し正極スラリー-1を得た。この正極スラリー-1を厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。片面あたりの塗布量は合剤固形分で310g/m<sup>2</sup>であった。厚さ210 $\mu\text{m}$ の帯状正極シート-1を得た。上記負極シート-1および正極シート-1のそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-50℃の乾燥空気中で230℃2時間脱水乾燥した。厚さ40 $\mu\text{m}$ で幅54.5mmのロール状のリチウム箔を4mm長さ切断し、54.5mm×4mm×40 $\mu\text{m}$ の短冊状のリチウム金属箔(純度99.98%)

%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース0.8重量%と界面活性剤A0.2重量%を加え、水を媒体として混練して、負極スラリー-1を作製した。

#### 【0061】界面活性剤A

##### 【化1】

を作り、それを54.5mm幅の上記負極シート-1の両面に7mmの間隔を空けローラーで押しつけて貼り付けた。Li箔の切断時およびLi箔が貼り付けられた負極シートに下記の様に炭酸ガスを吹き付けた。装置全体の雰囲気は露点-50℃の乾燥空気であった。図3に示すように、脱水乾燥済み正極シート5、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター4(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シート3およびセパレーター4の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0063】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶2に収納した。1リットル当たりLiPF<sub>6</sub>とLiBF<sub>4</sub>を各々0.9, 0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:4:2容量混合液からなる電解質を電池缶に注入した。この注液の際に温度を5℃にした。正極端子を有する電池蓋8をガasket1を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子8は正極シート5と電池缶2は負極シート3とあらかじめリード端子により接続した。図3、図4に円筒型電池の断面を示した。なお、図4で7は電流遮断スイッチ、10は電池内圧上昇にともなう変形し、7の電流遮断スイッチを作動させる弁体を表す。かしめた電池を20℃の雰囲気にて24時間保存した。その後0.6mA/cm<sup>2</sup>の電流で3.2Vまで充電と2.8Vまでの放電を5回繰り返した。その後3.2Vの状態にて50℃で14日間エージングした。その後0.6mA/cm<sup>2</sup>の電流で4.2Vまで充電した。炭酸ガス吹き付けの条件を下記のようにして比較例-Aとサンプル-1~5を作製した。

サンプルNo.	炭酸ガス濃度	吹き付け量
A	なし	なし
1	100容積%	1リットル/m <sup>2</sup>
2	100	10
3	100	100
4	100	1000
5	50(乾燥空気が50容積%)	100

負極材料を各々化合物2-1、2-2、2-3、2-4にした以外は比較例-Aと同様にして比較例-B~Eを

作製した。負極材料を各々化合物2-1、2-2、2-3、2-4にした以外はサンプル-3と同様にしてサン

ブルー6～9を作製した。

【0064】サンプル1～9、比較例A～Eをそれぞれ50個ずつ作製し、充電状態で25℃1ヵ月保存後の開路電圧を測定した。開路電圧が4.1V以下になった割合は、サンプル1～9で各々2.4%、2.5%、2.2%、2.7%、2.6%、2.6%、2.5%、2.6%、2.7%であった。また比較例A～Eはいずれも30%以上であった。本発明のサンプル1～9は比較例A～Eに比べ開路電圧の低下が小さく製造得率が高く好ましかった。

#### 【0065】実施例-2

実施例1のサンプル1～9と比較例A～Eを0.6mA/cm<sup>2</sup>の電流で4.1Vまで充電し、1.3mA/cm<sup>2</sup>の電流で2.8Vまで放電し容量を測定した(容量-1, mAh)。同様に充電し6.5mA/cm<sup>2</sup>の電流で2.8Vまで放電し容量-2 (mAh)を得た。容量-1/容量-2の比率はサンプル1～9は、89%、90%、91%、91%、91%、91%、91%、91%、91%であった。また比較例A～Eでは各々85%、85%、84%、85%、84%であった。本発明のサンプル1～9は比較例A～Eに比べこの比率が高く、高電流適性が良好で好ましかった。

#### 【0066】実施例-3

実施例-1のサンプル1～9と、比較例A～Eを各10個作製し、0.4mA/cm<sup>2</sup>の電流にて、4.2Vまで放電し、放電状態で65℃1ヵ月保存後の開路電圧を測定した。開路電圧の低下は平均値でサンプル1～9は、各々0.11、0.12、0.10、0.12、0.11、0.10、0.11、0.10、0.11Vであった。また比較例A～Eは各々0.32、0.33、0.37、0.32、0.35Vであった。本発明のサンプル1～9は比較例A～Eに比べ開路電圧の低下が小さく好ましかった。

#### 【0067】実施例-4

電解液の溶媒をエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルを各々容量比で10/10/10/20/20/20/5/5とした以外は実施例-3を繰り返して同様の結果を得た。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明のように、正極材料にリチウム含有遷移金属酸化物、負極材料として、少なくとも1種の特定の複合酸化物を用いると共にリチウムを主体とした金属又は該金属が電気的に接触された負極が電解液と接触するまでに特定の濃度の炭酸ガスと特定露点を有する気体で処理することにより、生産性が良く、高容量でサイクル寿命の長い非水二次電池を得ることができる。高い放電作動電圧、大きな放電容量と優れた高温保存性、高電流適性の優れた非水二次電池を安定して得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は負極シートの最外周部へのリチウム箔貼付の具体例を示す概念図である。

【図2】図2a、2b、2dは夫々負極シート合剤塗布部へのリチウム箔貼付の具体例を示す概念図、図2cは図2bの側面図である。

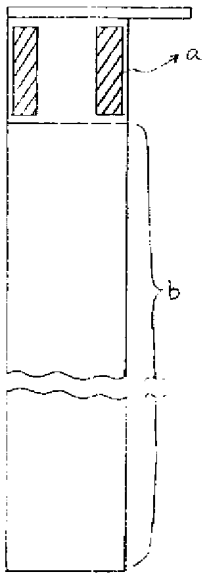
【図3】図3は実施例に使用した円筒型電池の断面図を示す。

【図4】図4は円筒型電池の別の態様も示すもので、特に安全弁として機能する部分を示し、他の部分は省略してある。

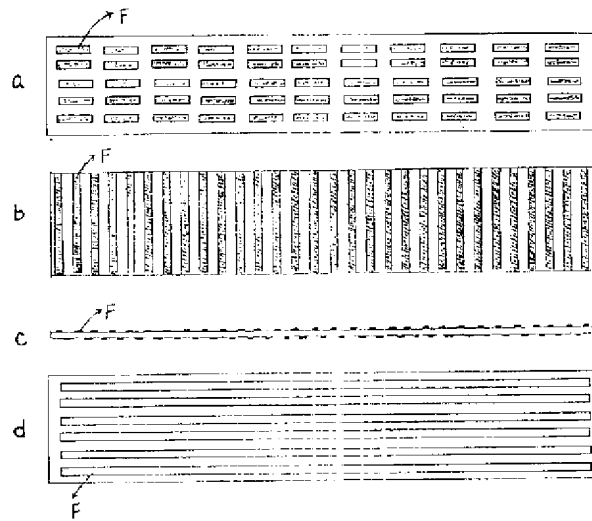
#### 【符号の説明】

- a リチウムを主体とする金属箔
- b 負極合剤が塗布された部分
- F リチウム箔小片
- 1 ポリプロピレン製ガasket
- 2 負極端子を兼ねる負極缶(電池缶)
- 3 負極シート
- 4 セパレーター
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 電流遮断スイッチ(7a 第一導通体、7b 第二導通体)
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 8a ガス抜き孔
- 9 PTC素子
- 10 防爆弁体
- 11 中間絶縁体
- 12 正極リードタブ
- 13 溝状肉薄部
- 14 上部絶縁板

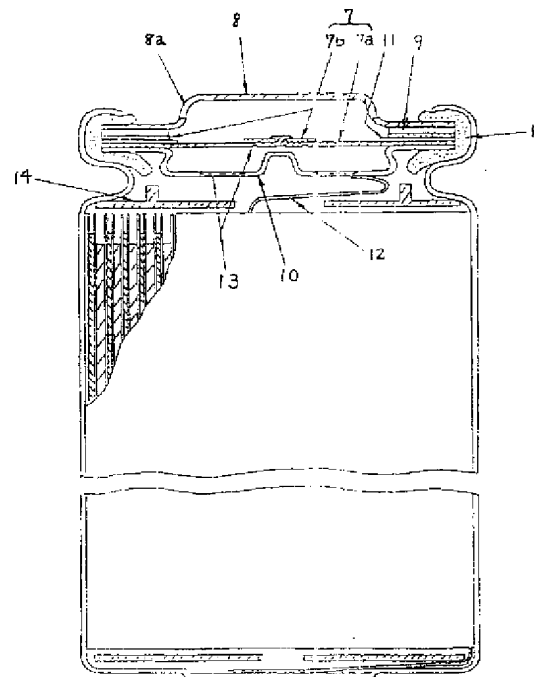
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

